

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348161

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
C04B 24/32  
C04B 28/02  
// C08F290/06  
C04B103:32

(21)Application number : 2001-159614

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.2001

(72)Inventor : YAMASHITA AKIHIKO  
TANAKA HIROMICHI  
YAMAMOTO MASAYA  
UNO TORU  
ONDA YOSHIYUKI  
HIRATA TAKESHI

(54) CEMENT DISPERSANT, ITS MANUFACTURING METHOD AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant giving a high dispersibility to cement with an addition of a small amount especially even in high water reducing region, its manufacturing method, and a cement composition using it.

SOLUTION: The cement dispersant contains a copolymer comprising a structural unit (III) derived from a specified unsaturated polyalkylene glycol ether- based monomer (a2) and a structural unit (II) derived from a specified unsaturated monocarboxylic acid-based monomer (b) as essential components, where the unit (III) shares  $\leq 50$  mol.% of the total units of the copolymer and the unit (II) contains at least a unit derived from methacrylic acid (salt). The equivalent number of carboxyl group in the copolymer as converted in an unneutralized form is  $\leq 3.30$  meq/copolymer of 1 g.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-348161  
(P2002-348161A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

|                           |       |                |              |
|---------------------------|-------|----------------|--------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テーマコード* (参考) |
| C 0 4 B 24/26             |       | C 0 4 B 24/26  | E 4 G 0 1 2  |
|                           | 24/32 | 24/32          | B 4 J 0 2 7  |
|                           | 28/02 | 28/02          | A            |
| // C 0 8 F 290/06         |       | C 0 8 F 290/06 |              |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-159614(P2001-159614)

(22) 出願日 平成13年5月28日 (2001. 5. 28)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 山下 明彦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 田中 宏道

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤、その製造方法およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた分散性能を発揮するセメント分散剤、その製造方法およびこれを用いたセメント組成物を提供する。

【解決手段】 セメント分散剤の一つは、特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a 2) 由来の構成単位 (I I I) と、特定の不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) 由来の構成単位 (I I) とを含んでなる共重合体を必須成分として含むセメント分散剤であって、前記構成単位 (I I I) が前記共重合体の全構成単位中の50モル%以下を占め、前記構成単位 (I I) がメタクリル酸 (塩) に由来する構造を少なくとも含み、前記共重合体が有するカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数が、共重合体1g当たり3.30meq以下である。

【特許請求の範囲】

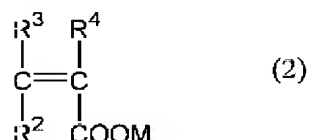
【請求項1】 下記一般式(1)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)由来の構成単位(I)と、下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体を必須成分として含むセメント分散剤であって、前記構成単位(II)がメタクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含む、ことを特徴とするセメント分散剤。

【化1】



(式(1)中、Xは、炭素数2または3のアルケニル基を表し、 $R^1O$ は、炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、30～1000の数を表わす。)

【化2】



(式(2)中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)

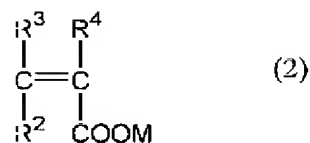
【請求項2】 下記一般式(3)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a2)由来の構成単位(III)と、下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体を必須成分として含むセメント分散剤であって、前記構成単位(III)が前記共重合体の全構成単位中の50モル%以下を占め、前記構成単位(II)がメタクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含み、前記共重合体が有するカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数が、共重合体1g当たり3.30meq以下である、ことを特徴とするセメント分散剤。

【化3】



(式(3)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、 $R^1O$ は、炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、mは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～1000の数を表わす。)

【化4】



(式(2)中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)

【請求項3】 前記共重合体に対して1～50重量%のポリアルキレングリコールをも含有する、請求項1または2に記載のセメント分散剤。

【請求項4】 前記共重合体に対して1～100重量%の前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)または前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a2)をも含有する、請求項1から3までのいずれかに記載のセメント分散剤。

【請求項5】 炭素数2～4のアルケニル基を有する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)と不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを少なくとも含んでなる単量体成分を重合させるセメント分散剤の製造方法において、不純物としてポリアルキレングリコールを含む不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)を単量体成分として用い、かつ、未反応の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)が生成した重合体に対して1～100重量%となる時点で重合反応を停止する、ことを特徴とするセメント分散剤の製造方法。

【請求項6】 請求項1から4までのいずれかに記載のセメント分散剤、セメントおよび水を必須成分として含む、セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント分散剤、その製造方法およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、これを達成するには単位水量の低減が重要な課題になっている。

【0003】従来から、単位水量を低減するためには、各種のセメント分散剤の使用が提案されている。各種セメント分散剤のうち、特にポリカルボン酸系のセメント分散剤は、ナフタレン系など他のセメント分散剤に比べて高い減水性能を発揮する点で有利であり、例えば、特開昭56-81320号公報には、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルと(メタ)アクリル酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体が提案されているが、この共重合体はセメント分散剤としての性能は未だ不十分なものであった。また、特開昭57-118058号公報、特開平8-283350号公報、特開平

9-142905号公報等には、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体を含むセメント分散剤が提案されているが、これらのセメント分散剤は、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体との共重合性が低いといった問題により、特に高減水率領域における分散性能が満足できるレベルのものではなかった。一方、特開平10-194808号公報には、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル類と不飽和カルボン酸系単量体とを用いて導かれる共重合体からなるセメント分散剤が提案されているが、疎水性の高いポリプロピレングリコール鎖の占める割合が高いことから、分散性能が低く、十分な分散性能を発揮させるには多量の添加が必要となり、特に高減水率領域における分散性能が満足できるレベルのものは得られていないのが現状であった。

【0004】さらに、これら従来のポリカルボン酸系セメント分散剤は、一般に製造コストが高く、ひいてはコンクリート自体のコストが高騰するといった問題もあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた分散性能を発揮するセメント分散剤と、その製造方法およびこれを用いたセメント組成物とを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、オキシアルキレン基としてのオキシエチレン基を少なくとも特定量以上含むとともに、該オキシアルキレン基の平均付加モル数が特定範囲である不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体と、メタクリル酸(塩)を必須成分として含む不飽和モノカルボン酸系単量体とを共重合させて得られる特定の共重合体が、少ない添加量で高い分散性能を発揮し、安価でかつ優れた性能を有するセメント分散剤として有用であることを見出した。また、前記共重合の際に、不純物としてポリアルキレングリコールを含む不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体を原料として用い、かつ特定量の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体を未反応のまま残存させることによって、得られるセメント分散剤の硬化前のモルタルやコンクリートのワーカビリティをより向上させることができることを見出した。そして、これらの知見に基づき本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明の第一のセメント分散剤は、下記一般式(1)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)由来の構成単位(I)と、下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体を必須成分として含むセメント分散剤で

あって、前記構成単位(II)がメタクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含む、ことを特徴とする。

【0008】

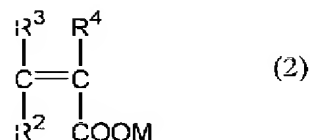
【化5】



【0009】(式(1)中、Xは、炭素数2または3のアルケニル基を表し、 $\text{R}^1\text{O}$ は、炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、30~1000の数を表わす。)

【0010】

【化6】

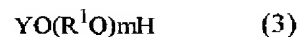


【0011】(式(2)中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)

本発明の第二のセメント分散剤は、下記一般式(3)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a2)由来の構成単位(III)と、下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体を必須成分として含むセメント分散剤であって、前記構成単位(III)が前記共重合体の全構成単位中の50モル%以下を占め、前記構成単位(II)がメタクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含み、前記共重合体が有するカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数が、共重合体1g当たり3.30meq以下である、ことを特徴とする。

【0012】

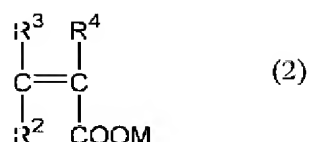
【化7】



【0013】(式(3)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、 $\text{R}^1\text{O}$ は、炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、mは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~1000の数を表わす。)

【0014】

【化8】



【0015】(式(2)中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。)

本発明のセメント分散剤の製造方法は、炭素数2～4のアルケニル基を有する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)と不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを少なくとも含んでなる単量体成分を重合させるセメント分散剤の製造方法において、不純物としてポリアルキレングリコールを含む不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)を単量体成分として用い、かつ、未反応の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)が生成した重合体に対して1～100重量%となる時点で重合反応を停止する、ことを特徴とする。

【0016】本発明のセメント組成物は、前記本発明のセメント分散剤、セメントおよび水を必須成分として含む。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

【0018】[セメント分散剤]本発明の第一のセメント分散剤は、前記一般式(1)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)由来の構成単位(I)と、前記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体(i)を必須成分として含むものである。また、本発明の第二のセメント分散剤は、前記一般式(3)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a2)由来の構成単位(III)と、前記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体(ii)を必須成分として含むものである。なお、該共重合体(i)および共重合体(ii)は、それぞれ後述の単量体(c)由来の構成単位(IV)を含むものでもよい。

【0019】前記一般式(1)および一般式(3)において、オキシアルキレン基 $\text{R}^1\text{O}$ としては、オキシエチレン基を少なくとも90モル%以上、好ましくは95モル%以上含んでいることが重要である。これにより、親水性と疎水性とのバランスを保ち、優れた分散性能を発揮することができるのである。全オキシアルキレン基 $\text{R}^1\text{O}$ のうち、オキシエチレン基が90モル%未満であると、十分な分散性を発揮し得ないこととなる。

【0020】前記一般式(1)および一般式(3)にお

いて、オキシアルキレン基 $\text{R}^1\text{O}$ の炭素数としては、2～18の範囲が適当であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。各 $\text{R}^1\text{O}$ の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、オキシアルキレン基 $\text{R}^1\text{O}$ は、全オキシアルキレン基のうち90モル%以上がオキシエチレン基であれば、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基が混合された状態であってもよい。この場合、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基としては、例えば、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基等が挙げられる。なお、 $\text{R}^1\text{O}$ が2種以上の混合物の形態である場合には、各 $\text{R}^1\text{O}$ の繰り返し単位はブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。

【0021】前記一般式(1)においては、Xで示されるアルケニル基の炭素数は2または3であるが、炭素数3がより好ましく、炭素数の3のアルケニル基としては、アリル基が特に好ましい。

【0022】前記一般式(1)においては、オキシアルキレン基の平均付加モル数nは、30～1000であることが重要である。好ましくは40～300、より好ましくは50～300、さらに好ましくは60～300、とりわけ好ましくは60～200である。この平均付加モル数が30未満であると、得られる共重合体の親水性が低下して十分な分散性能を発揮することができなくなり、一方、1000を超えると、共重合反応性が低下することとなる。

【0023】前記一般式(1)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)としては、例えば、ポリアルキレングリコールビニルエーテル類、ポリアルキレングリコールアリルエーテル類等が挙げられ、より具体的には、アリルアルコール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを30～1000モル付加した化合物を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0024】前記一般式(3)においては、Yで示されるアルケニル基の炭素数は4であり、具体的には、メタリル基、3-ブテニル基等が挙げられるが、メタリル基が特に好ましい。

【0025】前記一般式(3)においては、オキシアルキレン基の平均付加モル数mは、1～1000であることが重要である。好ましくは1～300、より好ましくは10～300、さらに好ましくは20～300、とりわけ好ましくは30～300、最も好ましくは40～200である。この平均付加モル数がいかに小さいほど、得られる共重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、1000を超えると、共重合反応性が低下することとなる。

【0026】前記一般式(3)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a2)として

は、例えば、ポリアルキレングリコールメタリルエーテル類等が挙げられ、より具体的には、メタリルアルコール等の炭素数4の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1～1000モル付加した化合物を挙げることができる。これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0027】前記共重合体(i)における不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)由来の構成単位(I)の含有割合、または共重合体(ii)における不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a2)由来の構成単位(III)の含有割合はいずれも、全構成単位中の1重量%以上であることが好ましく、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上、とりわけ好ましくは30重量%以上、最も好ましくは45重量%以上であるのがよい。構成単位(I)または構成単位(III)の含有割合が1重量%未満であると、セメントに対する分散性能が低下する傾向がある。

【0028】また、前記構成単位(III)の含有割合は、全構成単位中の50モル%以下であることが重要である。好ましくは1～50モル%、より好ましくは2～50モル%、さらに好ましくは3～45モル%、とりわけ好ましくは4～45モル%である。構成単位(III)の含有割合が50モル%を超えると、セメントに対する分散性能が低下することとなる。

【0029】一方、前記構成単位(I)の含有割合についても、全構成単位中の50モル%以下であることが好ましく、より好ましくは1～50モル%、さらに好ましくは2～50モル%、とりわけ好ましくは3～45モル%、最も好ましくは4～45モル%であるのがよい。

【0030】前記構成単位(II)は、メタクリル酸(塩)由来の構造を少なくとも含んでなることが重要であり、前記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としては、少なくともメタクリル酸(塩)を含むことが必須である。メタクリル酸またはその塩由来の構造を含むことにより、少量で優れた分散性を発揮することができる。メタクリル酸(塩)に由来する構造の占める割合は、共重合体(i)または共重合体(ii)の全構成単位中の1重量%以上が好ましく、2重量%以上がより好ましく、3重量%以上がさらに好ましい。なお、メタクリル酸またはその塩に由来する構造の占める割合の上限値は、後述する構成単位(II)の含有量の上限値と一致し、例えば、構成単位(II)の含有量の上限値が25重量%の場合、メタクリル酸またはその塩に由来する構造の占める割合は全構成単位中の1～25重量%が好ましく、2～25重量%がより好ましく、3～25重量%がさらに好ましい。なお、メタクリル酸の塩としては、例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができる。

【0031】前記一般式(2)で示されるメタクリル酸またはその塩以外の不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としては、例えば、アクリル酸、クロトン酸、またはこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができる。これらの1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも特に、アクリル酸(塩)が好ましく、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としてメタクリル酸(塩)とアクリル酸(塩)とを含む形態は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

【0032】前記共重合体(i)または共重合体(ii)における不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)の含有割合は、全構成単位中の1重量%以上であることが好ましく、2重量%以上であることがより好ましく、3重量%以上であることがさらに好ましく、4重量%以上であることがとりわけ好ましい。また、構成単位(II)の含有割合の上限は、共重合体が有するカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数が、後述する範囲となるように設定すればよい。なお、後述するように前記共重合体(i)または共重合体(ii)は、共重合可能な単量体(c)に由来する構成単位として、例えば不飽和ジカルボン酸系単量体由来のカルボキシル基を有する構成単位を含んでいてもよいことから、カルボキシル基ミリ当量数は構成単位(II)に由来する場合に限られず、このことをも考慮して構成単位(II)の含有割合の上限を設定することが必要である。

【0033】前記共重合体(i)および共重合体(ii)は、前記構成単位(I)、構成単位(II)または構成単位(III)のほかに、単量体(a1)、(a2)および/または単量体(b)と共重合可能な単量体(c)由来の構成単位(IV)を含むものでもよい。単量体(c)としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～30のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；前記アルコールやアミンに炭素数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルキル(ポリ)アルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素

数1～30のアルコールとのエステル類；炭素数1～30のアルコールに炭素数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルコキシ（ポリ）アルキレングリコールと（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル類；（ポリ）エチレングリコールモノメタクリレート、（ポリ）プロピレングリコールモノメタクリレート、（ポリ）ブチレングリコールモノメタクリレート等の、（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類への炭素数2～18のアルキレンオキシドの1～500モル付加物類；マレアミド酸と炭素数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；メチル（メタ）アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等の不飽和シア

ン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-メタクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（1-プロピル-3-メタクリレート）等のシロキサン誘導体；等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。特に、不飽和モノカルボン酸系単量体（b）以外のカルボキシル基を有する単量体（c）として、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体が好適である。

【0034】前記共重合体（i）または共重合体（i i）における共重合可能な単量体（c）由来の構成単位（IV）の含有割合は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば特に制限されないが、全構成単位中の70重量%以下であることが好ましく、より好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下、とりわけ好ましくは40重量%以下、最も好ましくは30重量%以下であるのがよい。

【0035】前記共重合体（i）または共重合体（i i）を構成する各構成単位の比率は、例えば、構成単位（I）または構成単位（III）／構成単位（II）／構成単位（IV）＝1～99／1～30／0～70（重量%）であることが好ましく、構成単位（I）または構成単位（III）／構成単位（II）／構成単位（IV）＝10～99／1～30／0～60（重量%）であることがより好ましく、構成単位（I）または構成単位（III）／構成単位（II）／構成単位（IV）＝20～98／2～30／0～50（重量%）であることがさらに好ましく、構成単位（I）または構成単位（III）／構成単位（II）／構成単位（IV）＝30～9



7/3~30/0~40 (重量%)であることがとりわけ好ましく、構成単位 (I) または構成単位 (III) / 構成単位 (II) / 構成単位 (IV) = 45~96/4~25/0~30 (重量%)であることが最も好ましい (但し、構成単位 (I) または構成単位 (III) と、構成単位 (II) と、構成単位 (IV) との合計は100重量%である。 )。

【0036】前記共重合体 (i) および共重合体 (ii) は、前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a1) または (a2) と前記不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) とを含む単量体成分を、従来公知の重合方法、好ましくは後述する本発明の製造方法における重合方法によって共重合することで得ることができる。また、例えば、単量体 (a1) もしくは (a2) の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の単量体、例えばアリルアルコール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体 (b) と共重合させた後 (必要に応じ、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体 (c) をさらに共重合させてもよい)、アルキレンオキシドを付加する方法によっても得ることができる。

【0037】前記共重合体 (ii) は、共重合体が有するカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数が、共重合体1g当たり3.30 meq以下であることが重要である。好ましくは0.10~3.30 meq/g、より好ましくは0.15~3.00 meq/g、さらに好ましくは0.20~2.50 meq/g、とりわけ好ましくは0.30~2.50 meq/gの範囲がよい。このカルボキシル基ミリ当量数が3.3 meq/gを超えると、セメント組成物としたときに経時的な流動性の低下を招き、分散性能が経時的に低下することになる。一方、カルボキシル基のミリ当量数が小さすぎても、共重合体の分散性が著しく低下し、セメント組成物として十分な流動性が得られにくくなる。

【0038】一方、前記共重合体 (i) についても、共重合体が有するカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数が、共重合体1g当たり3.30 meq以下であることが好ましく、より好ましくは0.10~3.30 meq/g、さらに好ましくは0.15~3.00 meq/g、とりわけ好ましくは0.20~2.50 meq/g、最も好ましくは0.30~2.50 meq/gの範囲がよい。

【0039】なお、前記共重合体 (i) および共重合体 (ii) におけるカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数は、以下のようにして計算することができる。例えば、単量体 (b) としてメタクリル酸を用い、単量体 (a) / 単量体 (b) = 90/10 (重量%) の組成比で共重合した場合、メタクリル酸の分子量は86であるので、共重合体1g当

りのカルボキシル基ミリ当量数は、 $(0.1/86) \times 1000 = 1.16$  (meq/g) となる (計算例1)。また、例えば、単量体 (b) としてメタクリル酸ナトリウムを用い、単量体 (a) / 単量体 (b) = 90/10 (重量%) の組成比で共重合した場合、メタクリル酸ナトリウムの分子量は108であり、メタクリル酸の分子量は86であるので、共重合体1g当たりのカルボキシル基ミリ当量数は、 $(0.1/108) / (0.9 + 0.1 \times 86/108) \times 1000 = 0.95$  (meq/g) となる (計算例2)。なお、重合時にはメタクリル酸を用い、重合後にメタクリル酸に由来するカルボキシル基を水酸化ナトリウムで中和した場合にも、計算例2と同様に計算できる。また、例えば、単量体 (b) としてメタクリル酸ナトリウムおよびアクリル酸ナトリウムを用い、単量体 (a) / メタクリル酸ナトリウム / アクリル酸ナトリウム = 90/5/5 (重量%) の組成比で共重合した場合、メタクリル酸の分子量は86、メタクリル酸ナトリウムの分子量は108、アクリル酸の分子量は72、アクリル酸ナトリウムの分子量は94であるので、共重合体1g当たりのカルボキシル基ミリ当量数は、 $(0.05/108 + 0.05/94) / (0.9 + 0.05 \times 86/108 + 0.05 \times 72/94) \times 1000 = 1.02$  (meq/g) となる (計算例3)。

【0040】前記共重合体 (i) および共重合体 (ii) の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下「GPC」と呼ぶ) によるポリエチレングリコール換算で10,000~300,000の範囲が適当であるが、10,000~100,000の範囲が好ましく、10,000~80,000の範囲がより好ましく、10,000~70,000の範囲がさらに好ましい。このような重量平均分子量であると、セメント分散剤としてより高い分散性能を発揮することができる。

【0041】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体 (i) および/または前記共重合体 (ii) を必須とするものである。本発明のセメント分散剤におけるこれら共重合体の含有量は、特に制限されないが、分散剤中の固形分、すなわち不揮発分の20重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましい。

【0042】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体 (i) (ii) 以外に、ポリアルキレングリコールを共重合体に対して1~50重量%含有するのが好ましい。より好ましくは2~50重量%、さらに好ましくは2~40重量%、とりわけ好ましくは3~30重量%含有するのがよい。ポリアルキレングリコールをも含有することにより、モルタルやコンクリートのワーカビリティをより向上させることができる分散剤となる。ポリアルキレングリコールの含有割合が1重量%未満であると、モ



ルタルやコンクリートのワーカビリティの向上効果が不十分となり、一方、50重量%を超えると、セメントに対する分散性が低下することとなり好ましくない。なお、このようなセメント分散剤は、後述する本発明の製造方法によって容易に得ることができる。

【0043】前記ポリアルキレングリコールとしては、オキシアルキレン基の炭素数が2〜18の範囲であるものが適当であり、好ましくはオキシアルキレン基の炭素数が2〜8の範囲、より好ましくは2〜4の範囲がよい。さらに、前記ポリアルキレングリコールは水溶性であることが必要であることから、親水性が高い炭素数2のオキシアルキレン基、すなわちオキシエチレン基を少なくとも必須とすることが好ましく、90モル%以上のオキシエチレン基を含むことがより好ましい。また、オキシアルキレン基の繰返し単位は同一であってもあるいは異なっているとしてもよく、オキシアルキレン基が2種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。また、ポリアルキレングリコールの末端基は、水素原子、炭素数1〜30のアルキル基または(アルキル)フェニル基が適当であるが、水素原子が好ましい。また、ポリアルキレングリコールの平均分子量としては、500〜200,000の範囲が好ましいが、1,000〜100,000の範囲がより好ましく、2,000〜50,000の範囲がさらに好ましい。

【0044】前記ポリアルキレングリコールとして、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリブチレングリコール等が挙げられるが、該ポリアルキレングリコールは水溶性であることが必要であることから、親水性の高いオキシエチレン基を必須成分として含むポリエチレングリコールまたはポリエチレンポリプロピレングリコールが好ましく、ポリエチレングリコールが最も好ましい。

【0045】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体(i)(ii)以外に、前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)もしくは(a2)を共重合体に対して1〜100重量%含有するのが好ましい。より好ましくは2〜100重量%、さらに好ましくは3〜90重量%、とりわけ好ましくは5〜80重量%含有するのがよい。不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)もしくは(a2)をも含有することにより、モルタルやコンクリートのワーカビリティをより向上させることができる分散剤となる。不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)もしくは(a2)の含有割合が1重量%未満であると、モルタルやコンクリートのワーカビリティの向上効果が不十分となり、一方、100重量%を超えると、セメントに対する分散性が低下することとなり好ましくない。なお、このようなセメント分散剤は、後述する本発明の製

造方法によって容易に得ることができる。

【0046】本発明のセメント分散剤の最も好ましい形態は、前記ポリアルキレングリコールと前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)もしくは(a2)とをともに前記割合で含有するものである。これら両成分を含むことにより、モルタルやコンクリートのワーカビリティに極めて優れた分散剤となる。なお、このようなセメント分散剤は、後述する本発明の製造方法によって容易に得ることができる。

【0047】本発明のセメント分散剤は、各種水硬性材料、すなわち、セメントや、石膏等のセメント以外の水硬性材料に用いることができる。そして、水硬性材料と水と本発明のセメント分散剤とを含有し、さらに必要に応じて細骨材(砂等)や粗骨材(碎石等)を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。前記例示の水硬性組成物の中では、後述する本発明のセメント組成物のように、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的である。

【0048】〔セメント分散剤の製造方法〕本発明のセメント分散剤の製造方法は、炭素数2〜4のアルケニル基を有する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)と不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを少なくとも含んでなる単量体成分を重合させるものである。

【0049】必須の単量体成分である不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、炭素数2〜4のアルケニル基を有するものであれば特に制限はないが、前述した一般式(1)や一般式(3)で示される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a1)や不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a2)を用いることが好ましい。また、必須の単量体成分である不飽和モノカルボン酸系単量体(b)についても、特に制限はないが、前述した一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)を用いることが好ましく、特に、メタクリル酸(塩)および/またはアクリル酸(塩)が共重合反応性の点から好適である。なお、単量体(a)および単量体(b)は、それぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0050】前記単量体成分としては、前記単量体(a)、単量体(b)のほかに、単量体(a)および/または単量体(b)と共重合可能な単量体(c)を含むものでもよい。単量体(c)としては、例えば、先に例示のものが挙げられるが、特に、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体が好適である。なお、単量体(c)は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0051】前記単量体成分における各単量体の比率は、特に制限はないが、好ましくは、不飽和モノカルボ

ン酸系単量体 (b) が単量体成分全体中の50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは35重量%以下、とりわけ好ましくは30重量%以下、最も好ましくは25重量%以下であるのがよい。単量体 (b) の割合が単量体成分全体中の50重量%を超えると、分散性能の経時的な低下 (スランブロス) が著しくなり、十分な分散性能が発揮できなくなる傾向がある。また、より好ましい形態においては、単量体 (b) として (メタ) アクリル酸 (塩) を、単量体成分全体中の1重量%以上、より好ましくは2重量%以上、さらに好ましくは3重量%以上、とりわけ好ましくは4重量%以上とするのがよい。

【0052】前記単量体成分における各単量体の比率は、例えば、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 1~99 / 1~30 / 0~70 (重量%) の範囲が適当であり、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 10~99 / 1~30 / 0~60 (重量%) の範囲がより好ましく、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 20~98 / 2~30 / 0~50 (重量%) の範囲がさらに好ましく、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 30~97 / 3~30 / 0~40 (重量%) の範囲がとりわけ好ましく、単量体 (a) / 単量体 (b) / 単量体 (c) = 45~96 / 4~25 / 0~30 (重量%) の範囲が最も好ましい (但し、単量体 (a)、単量体 (b) および単量体 (c) の合計は100重量%である。 )。

【0053】本発明の製造方法においては、単量体成分として、不純物としてポリアルキレングリコールを含む不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) を用いることが重要である。本発明で用いられる不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) は、例えばアリルアルコール、メタリルアルコール、3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを付加することによって得ることができるが、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール類以外の飽和脂肪族アルコール類 (メタノール、エタノール等) や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、目的とする不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体以外にポリアルキレングリコールを副生することがある。本発明では、この副生したポリアルキレングリコールを除去することなく、付加反応で得られた生成物をそのまま原料として用いることができると同時に、得られるセメント分散剤は、共重合体とポリアルキレングリコールとを含有することとなり、硬化前のモルタルやコンクリートのワーカビリティをより向上させることができる。

【0054】不純物として含有するポリアルキレングリコールの含有量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して0.5~50重量%が適当であるが、1~40重量%が好ましく、2~30重量%がよ

り好ましく、3~20重量%がさらに好ましい。ポリアルキレングリコールの割合が50重量%を超えると、重合反応時の単量体濃度が低下して重合率が低下する傾向があるため、好ましくない。

【0055】本発明の製造方法においては、未反応の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が生成した重合体に対して1~100重量%となる時点で重合反応を停止することが重要である。これにより、得られた生成物は共重合体以外に、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) を含有することとなり、優れた分散性能を発揮することができる。重合反応を停止する時点は、好ましくは、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が重合体に対して2~80重量%残留している時点、より好ましくは3~70重量%残留している時点、さらに好ましくは5~60重量%残留している時点とするのがよい。未反応の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が生成した重合体に対して1重量%未満となる時点で重合反応を停止すると、得られるセメント分散剤が、モルタルやコンクリートのワーカビリティの向上効果が不十分なものとなり、一方、100重量%を超える時点で重合反応を停止すると、セメントに対する分散性が低下することとなる。

【0056】前記単量体成分の重合は、溶液重合や塊状重合等の公知の方法で行なうことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際に使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物；等が挙げられるが、原料単量体および得られる共重合体の溶解性から、水および炭素数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点でさらに好ましい。

【0057】前記単量体成分を重合させる際には、重合開始剤として、通常のラジカル重合開始剤を用いることができる。

【0058】水溶液重合を行なう場合のラジカル重合開始剤としては、例えば、過酸化物として、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；等を、アゾ系開始剤として、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル；等を用いることができる。

【0059】また、低級アルコール、芳香族あるいは脂肪族炭化水素、エステル化合物、ケトン化合物等を溶媒とする溶液重合や塊状重合を行なう場合のラジカル重合開始剤としては、例えば、過酸化物として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド、トールチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等を、アゾ系開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル等を用いることができる。また、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤の中から適宜選択して用いることができる。

【0060】さらに、本発明の好ましい形態においては、前述の過酸化物と還元剤とを併用するレドックス系重合開始剤で重合を開始させることが好ましい。

【0061】前記還元剤としては、一般的な還元剤であれば特に制限されるものではないが、例えば、モール塩に代表されるような鉄(II)、スズ(II)、チタン(III)、クロム(II)、V(II)、Cu(I)等の低原子価状態にある金属の塩類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシルアミン塩酸塩、ヒドラジン等のアミン化合物およびその塩；亜二チオン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物等のほか、 $-SH$ 、 $-SO_2H$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-COCH(OH)-$ などの基を含む有機化合物およびその塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、メタ二亜硫酸塩等のアルカリ金属亜硫酸塩や、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、次亜硝酸ナトリウム等の低級酸化物およびその塩；D-フルクトース、D-グルコース等の転化糖；チオウレア、二酸化チオウレア等のチオウレア化合物；L-アスコルビン酸(塩)、L-アスコルビン酸エステル、エリソルビン酸(塩)、エリソルビン酸エステル；等が挙げられる。

【0062】前記過酸化物と前記還元剤との組合せの具体例としては、例えば、ベンゾイルパーオキシドとアミンとの組合せ、クメンハイドロパーオキシドと鉄(II)、Cu(II)等の金属化合物との組合せが挙げられる。中でも特に、水溶性の過酸化物と還元剤との組合せが好ましく、例えば、過酸化水素とL-アスコルビン酸との組合せ、過酸化水素とエリソルビン酸との組合せ、過酸化水素とモール塩との組合せ、過硫酸ナトリウムと亜硫酸水素ナトリウムとの組合せが特に好ましい。とりわけ好ましい組合せは、過酸化水素とL-アスコルビン酸との組合せである。

【0063】前記過酸化物の使用量は、単量体成分の合計量に対して、0.01~30モル%とすることが好ましく、さらに好ましくは0.1~20モル%、最も好ましくは0.5~10モル%とするのがよい。0.01モ

ル%未満であると、未反応の単量体が多くなり、一方、30モル%を越えると、オリゴマー部分が多い共重合体を得られることとなるため、好ましくない。

【0064】前記還元剤の使用量は、前記過酸化物に対して、0.1~500モル%とすることが好ましく、さらに好ましくは1~200モル%、最も好ましくは10~100モル%とするのがよい。0.1モル%未満であると、活性ラジカルが充分に発生せず、未反応単量体が多くなり、一方、500モル%を越えると、過酸化水素と反応せず残存する還元剤が多くなるため、好ましくない。

【0065】また、重合の際には、前記過酸化物と前記還元剤のうちの少なくとも一方が、常に反応系中に存在するようにすることが好ましい。具体的には、過酸化物と還元剤を同時に一括投入しなければよく、例えば、両者を滴下等により連続的に投入するか、分割投入するなど、長時間かけて添加すればよい。過酸化物と還元剤を同時に一括投入した場合には、過酸化物と還元剤が急激に反応するため、投入直後には多量の反応熱のため反応制御が困難になり、しかも、その後急激にラジカル濃度が減少するため、未反応モノマーが多量に残存することになる。さらに、反応の初期と後半とでは、モノマーに対するラジカル濃度が極端に異なるため、分子量分布が極端に大きくなり、セメント分散剤としての性能が低下することになる。なお、一方を投入してから、他方の投入を開始するまでの時間は、5時間以内とするのが好ましく、特に好ましくは3時間以内とするのがよい。

【0066】重合の際には、単量体の高い反応性を得るために、ラジカル重合開始剤の半減期が0.5~500時間、好ましくは1~300時間、さらに好ましくは3~150時間となる温度で重合反応を行うことが好ましい。例えば、過硫酸塩を開始剤とした場合、重合反応温度は40~90℃の範囲が適当であるが、42~85℃の範囲が好ましく、45~80℃の範囲がさらに好ましい。また、過酸化水素とL-アスコルビン酸(塩)とを組み合わせる開始剤とした場合、重合反応温度は30~90℃の範囲が適当であるが、35~85℃の範囲が好ましく、40~80℃の範囲がさらに好ましい。また、塊状重合は、50~200℃の温度範囲内で行うのが好ましい。

【0067】重合の際の反応時間は、特に限定されないが、例えば、0.5~10時間の範囲が適当であり、好ましくは0.5~8時間、さらに好ましくは1~6時間の範囲が良い。重合時間が、この範囲より長すぎたり短すぎたりすると、重合率の低下や生産性の低下をもたらす好ましくない。

【0068】重合の際の全単量体成分の使用量は、他の原料を含む全原料に対して50重量%以上とすることが好ましい。より好ましくは50~99重量%の範囲、さらに好ましくは55~99重量%の範囲、とりわけ好ま

しくは55～95重量%の範囲、最も好ましくは60～90重量%の範囲とするのがよい。全単量体成分の使用量が50重量%未満であると、重合率の低下や生産性の低下をもたらす好ましくない。特に、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)として好適に用いられるメタクリル酸や、単量体(c)として好適に用いられるマレイン酸などのように、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a1)もしくは(a2)との共重合反応性が比較的低い単量体を用いる場合には、全単量体の使用量がこの範囲より低すぎると、重合率が大きく低下して好ましくない。

【0069】前記単量体成分を重合する際の各単量体の反応容器への投入方法としては、重合工程において、前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)の反応容器への累積投入割合(単量体(b)の全投入量に対する、投入済みの単量体(b)の重量%)に対し、前記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の反応容器への累積投入割合(単量体(a)の全投入量に対する、投入済みの単量体(a)の重量%)が多い時点が存在するようにすることが好ましい。このような投入方法をとることにより、単量体(a)の重合性が単量体(b)の重合性に対して低いにもかかわらず、単量体(a)と単量体(b)とを効率的に共重合させることが可能となる。具体的には以下の方法が例示される。

【0070】⑩単量体(a)の全量を重合開始前に反応容器に一括投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(b)の全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法。

【0071】⑪単量体(a)の全量と単量体(b)の一部を重合開始前に反応容器に投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(b)の残りを反応容器に分割もしくは連続投入する方法。

【0072】⑫単量体(a)の一部を重合開始前に反応容器に投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(a)の残りと単量体(b)の全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法。

【0073】⑬単量体(a)の一部と単量体(b)の一部を重合開始前に反応容器に投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(a)の残りと単量体(b)の残りを反応容器に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体(a)の反応容器への投入終了時点に対して単量体(b)の反応容器への投入終了時点が遅くなるようにする方法。

【0074】⑭単量体(a)の一部と単量体(b)の一部を重合開始前に反応容器に投入し、重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(a)の残りと単量体(b)の残りを反応容器に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体(b)の反応容器への累積投入割合(単量体(b)の全投入量に対する、投入済みの単量体(b)の重量%)に対し、単量体(a)の反応容器への累積投入

割合(単量体(a)の全投入量に対する、投入済みの単量体(a)の重量%)が多い時点が存在するようにする方法。

【0075】⑮重合開始剤の反応容器への投入開始以後に単量体(a)の全量と単量体(b)の全量を反応容器に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体(b)の反応容器への累積投入割合(単量体(b)の全投入量に対する、投入済みの単量体(b)の重量%)に対し、単量体(a)の反応容器への累積投入割合(単量体(a)の全投入量に対する、投入済みの単量体(a)の重量%)が多い時点が存在するようにする方法。

【0076】なお、単量体(c)の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割もしくは連続投入する方法のいずれでも良い。

【0077】重合の際には、得られる共重合体の分子量調整のため、連鎖移動剤を用いることが好ましい。特に、前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としてアクリル酸を用いる場合には連鎖移動剤を用いることが有効であり、前記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)として(ポリ)アルキレングリコールメタリルエーテル系単量体を用い、かつ前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としてアクリル酸を用いる場合には、連鎖移動剤を用いることがとりわけ有効である。

【0078】連鎖移動剤としては、分子量の調整ができる化合物であればよく、具体的には、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸、n-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ブチルチオグリコレート等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、塩化メチレン、ブロモホルム、プロモトリクロロエタン等のハロゲン化合物；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、およびその塩(次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等)、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、およびその塩(亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等)等の低級酸化合物およびその塩；等を用いることができる。

【0079】さらに、連鎖移動性の高い単量体も連鎖移動剤として用いることができ、具体的には、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸化合物、およびその誘導体、ならびにそれらの塩等を用いることができる。さらに詳しくは、誘導体の例としては、例えば、炭素数1～30のアルコールとのハ

ーフエステル類；炭素数1～30のアミンとのハーフアミド類；炭素数1～30のアミノアルコールとのハーフアミド類もしくはハーフエステル類；前記アルコールに炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均1～300モル付加させた化合物（x）とのハーフエステル類；前記化合物（x）の片末端の水酸基をアミノ化した化合物とのハーフアミド類；炭素数2～18のグリコールもしくはこれらグリコールの平均付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとのハーフエステル類；炭素数2～18のグリコールもしくはこれらグリコールの平均付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとマレアミド酸とのハーフアミド類；等が挙げられ、塩の例としては、例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩）；アリルアルコール、アリルスルホン酸（塩）等のアリル化合物；メタリルアルコール、メタリルスルホン酸（塩）等のメタリル化合物；等が挙げられる。

【0080】なお、前記例示の連鎖移動剤のうち2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能である。

【0081】前記連鎖移動剤は、重合の際に常に反応系中に存在するように供給することが好ましい。特に、前記連鎖移動剤としてチオール系連鎖移動剤あるいは低級酸化物およびその塩を用いる場合には、連鎖移動剤を一括投入せずに、滴下等により連続的に投入するか、分割投入するなど、長時間かけて添加することが有効である。反応の初期と後半とで、モノマーに対する連鎖移動剤の濃度が極端に異なると、反応後半で連鎖移動剤が不足する場合には、共重合体の分子量が極端に大きくなり、セメント分散剤としての性能が低下することになる。

【0082】前記連鎖移動剤を反応系中に供給する際には、前記不飽和モノカルボン酸系単量体（b）や過酸化物などの酸性の原料と異なるラインで供給することが好ましく、特に前記連鎖移動剤としてチオール系連鎖移動剤あるいは低級酸化物やその塩を用いる場合には、酸性原料と異なるラインで供給することが有効である。例えば、チオール系連鎖移動剤を不飽和モノカルボン酸系単量体（b）と同じラインで供給した場合、連鎖移動剤が重合開始剤として不飽和モノカルボン酸系単量体（b）に作用して部分的に重合が起こり、ホモポリマーが発生しやすくなり、セメント分散剤としての性能が低下することになる。また、低級酸化物やその塩を過酸化物と同じラインで供給した場合、低級酸化物やその塩と過酸化物が反応し、過酸化物が重合開始剤として作用する前に、活性を失ってしまうことになる。

【0083】本発明の製造方法により得られた共重合体は、そのままでセメント分散剤の主成分として用いることもできるが、取り扱い性の観点からは、pHを5以上に調整しておくことが好ましい。重合をpH5以上で行ってもよいが、その場合、重合率の低下が起こると同

時に、共重合性が悪くなり、セメント分散剤として性能が低下するため、pH5未満で共重合反応を行い、共重合後にpHを5以上に調整することが好ましい。pHの調整は、例えば、一価金属および二価金属の水酸化物および炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行なうことができる。

【0084】また、本発明の製造方法により得られた共重合体は、水溶液の形態でそのままセメント分散剤の主成分として使用しても良いし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用しても良い。また、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。

【0085】〔セメント組成物〕本発明のセメント組成物は、前記本発明のセメント分散剤、セメントおよび水を必須成分として含むものである。

【0086】本発明のセメント組成物において使用されるセメントとしては、特に限定はない。たとえば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熟、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加しても良い。又、骨材として、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0087】本発明のセメント組成物においては、その1m<sup>3</sup>あたりの単位水量、セメント使用量及び水／セメント比にはとりたてて制限はなく、単位水量100～185kg/m<sup>3</sup>、使用セメント量250～800kg/m<sup>3</sup>、水／セメント比（重量比）＝0.1～0.7、好ましくは単位水量120～175kg/m<sup>3</sup>、使用セメント量270～800kg/m<sup>3</sup>、水／セメント比（重量比）＝0.2～0.65が推奨され、貧配合～富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が300kg/m<sup>3</sup>以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0088】本発明のセメント組成物における本発明の

セメント分散剤の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.01~10重量%、好ましくは0.02~5重量%、より好ましくは0.05~3重量%、さらに好ましくは0.1~2重量%となる比率の量を添加すれば良い。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果もたらされる。上記配合割合が0.01重量%未満では性能的に不十分であり、逆に10重量%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0089】また、本発明のセメント組成物は、コンクリート2次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

【0090】本発明のセメント組成物は、公知のセメント分散剤を含有していても良い。使用可能な公知のセメント分散剤としては、特に限定はなく、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にポリオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤が挙げられる。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；アミノアリールスルホン酸-フェノールホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系等が挙げられる。又、ポリカルボン酸系分散剤としては、例えば、炭素数2~18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2~3のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体と(メタ)アクリル酸アルキルエステルの3種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2~3のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体と(メタ)アリルスルホン酸(塩)(あるいはビニルスルホン酸(塩)あるいはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)のいずれか)の3種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；エチレンオキシドを平均付加モル数で2~50付加した

ポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体と(メタ)アリルスルホン酸(塩)の3種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体にさらに(メタ)アクリルアミド及び/又は2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合した共重合体；エチレンオキシドを平均付加モル数で5~50付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体とエチレンオキシドを平均付加モル数で1~30付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系単量体と(メタ)アクリル酸系単量体と(メタ)アリルスルホン酸(塩)(あるいはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)のいずれか)の4種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2~18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2~4のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系単量体とマレイン酸のポリアルキレングリコールエステル系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2~4のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2~300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコール3-メチル-3-ブテニルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；等が挙げられる。尚、上記公知のセメント分散剤は、複数の併用も可能である。

【0091】なお、上記公知のセメント分散剤を用いる場合、本発明のセメント分散剤と公知のセメント分散剤との配合重量比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、好ましくは5:95~95:5、より好ましくは10:90~90:10の範囲内である。

【0092】さらに、本発明のセメント組成物は、以下の(1)~(20)に例示するような他の公知のセメント添加剤(材)を含有することができる。

(1) 水溶性高分子物質：ポリアクリル酸(ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシブ



ロピルセルロース等の非イオン性セルローズエーテル類；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアリル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 $\beta$ -1,3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンブ；デンブリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

（3）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

（4）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（5）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

（6）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（7）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（8）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノ

ラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

（9）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

（10）アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

（11）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

（12）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

（13）金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

（14）シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

（15）AE剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンサルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル



硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート等。

（１６）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に６～３０個の炭素原子を有する脂肪族１価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に６～３０個の炭素原子を有する脂環式１価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に６～３０個の炭素原子を有する１価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に６～３０個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に６～３０個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に６～３０個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを１０モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する２個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

（１７）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

（１８）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

（１９）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

（２０）膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

【００９３】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、たとえば、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。なお、上記公知のセメント添加剤（材）は、複数の併用も可能である。

【００９４】本発明のセメント組成物において、セメントおよび水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の１）～７）が挙げられる。

【００９５】１）①本発明のセメント分散剤、②オキシアルキレン系消泡剤の２成分を必須とする組み合わせ。なお、②のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント分散剤に対して０．０１～１０重量％の範囲が好ましい。

【００９６】２）①本発明のセメント分散剤、②炭素数２～１８のアルキレンオキシドを平均付加モル数で２～３００付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と、（メタ）アクリル酸系単量体およびこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体（特公昭

５９－１８３３８号公報、特開平７－２２３８５２号公報、特開平９－２４１０５６号公報等参照）、③オキシアルキレン系消泡剤の３成分を必須とする組み合わせ。なお、①のセメント分散剤と②の共重合体との配合重量比としては、５：９５～９５：５の範囲が好ましく、１０：９０～９０：１０の範囲がより好ましい。③のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント分散剤と②の共重合体との合計量に対して０．０１～１０重量％の範囲が好ましい。

【００９７】３）①本発明のセメント分散剤、②分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の２成分を必須とする組み合わせ。スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフトレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸－フェノール－ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤と②のスルホン酸系分散剤との配合重量比としては、５：９５～９５：５の範囲が好ましく、１０：９０～９０：１０の範囲がより好ましい。

【００９８】４）①本発明のセメント分散剤、②リグニンスルホン酸塩の２成分を必須とする組み合わせ。なお、①のセメント分散剤と②のリグニンスルホン酸塩との配合重量比としては、５：９５～９５：５の範囲が好ましく、１０：９０～９０：１０の範囲がより好ましい。

【００９９】５）①本発明のセメント分散剤、②材料分離低減剤の２成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルローズエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数４～３０の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数２～１８のアルキレンオキシドを平均付加モル数で２～３００付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤と②の材料分離低減剤との配合重量比としては、１０：９０～９９．９９：０．０１の範囲が好ましく、５０：５０～９９．９：０．１の範囲がより好ましい。この組み合わせからなるセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

【０１００】６）①本発明のセメント分散剤、②遅延剤の２成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グルコン酸（塩）、クエン酸（塩）等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸類等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤と②の遅延剤との配合重量比としては、５０：５０～９９．９：０．１の範囲が好ましく、７０：３０～９９：１の範囲がより好ましい。

【０１０１】７）①本発明のセメント分散剤、②促進剤の２成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、塩

化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤と②の促進剤との配合重量比としては、10:90~99:9:0.1の範囲が好ましく、20:80~99:1の範囲がより好ましい。

#### 【0102】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。なお、例中および表中、特にことわりのない限り、「%」は重量%を、「部」は重量部を表すものとする。

【0103】製造例において、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の製造時に副生するポリアルキレングリコールの生成量は、下記の条件で測定した。

【0104】＜ポリアルキレングリコールの生成量の測定条件＞

機 種：島津製作所社 LC-10

検出器：示差屈折計 (RI) 検出器 (HITACHI 3350 RI MONITOR)

溶離液：種類 イオン交換水

流量 1.5ml/分

カラム：種類 昭和電工 (株) 製「Shodex GF-310」4.6×300mm

温度 40℃

実施例における各単量体の反応率および得られた共重合体の重量平均分子量は、下記の条件で測定した。

【0105】＜各原料単量体の反応率測定条件＞

機 種：日本分光社 Borwin

検出器：示差屈折計 (RI) 検出器 (HITACHI 3350 RI MONITOR)

溶離液：種類 アセトニトリル/0.1%りん酸イオン交換水溶液=50/50 (vol%)

流量 1.0ml/分

カラム：種類 東ソー (株) 製「ODS-120T+ODS-80Ts」各4.6×250mm

温度 40℃

＜共重合体の重量平均分子量測定条件＞

機 種：Waters LCM1

検出器：示差屈折計 (RI) 検出器 (Waters 410)

溶離液：種類 0.05M酢酸ナトリウム、アセトニ

トリル/イオン交換水溶液=40/60 (vol%)、酢酸でpH6.0に調整

流量 0.6ml/分

カラム：種類 東ソー (株) 製「TSK-GEL G4000SWXL」+「G3000SWXL」+「G2000SWXL+GUARD COLUMN」各7.8×300mm、6.0×40mm

温度 40℃

検量線：ポリエチレングリコール基準

＜製造例1＞温度計、攪拌機、窒素及びアルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高压反応器に、不飽和アルコールとしてメタリルアルコール (2-メチル-2-プロペン-1-オール) 196部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム3.1部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で150℃まで加熱した。そして、安全圧下で150℃を保持したままエチレンオキシド6310部を反応器内に導入し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温度を保持して反応を終了した。得られた反応生成物 (以下、M-1と称す。) は、メタリルアルコールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (以下、MAL-50と称す。) とともに、副生成物としてポリアルキレングリコール (ポリエチレングリコール) を含むものであり、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して5.0%であった。

【0106】＜製造例2~7＞不飽和アルコール、付加反応触媒である水酸化ナトリウム、アルキレンオキシドの種類および使用量を表1に示すように変更したこと以外は製造例1と同様にして、不飽和アルコールへのアルキレンオキシド付加反応を行ない、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とポリアルキレングリコールを含む反応生成物 (M2) ~ (M7) を得た。なお、アルキレンオキシド付加反応は全て150℃で行ない、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの2種類のアルキレンオキシドを用いた場合は、不飽和アルコールにまずプロピレンオキシド全量を付加させた後、次にエチレンオキシドを付加させるという方法でブロック状付加物を得た。得られた反応生成物における不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対する副生ポリアルキレングリコール生成量は表1に示す。

#### 【0107】

【表1】

| 製造例 | 不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体略号 | 不飽和アルコール |        | エチレンオキシド |        | ポリビレンオキシド |        | 水酸化ナトリウム | 副生ポリアルキレングリコール |        |
|-----|---------------------------|----------|--------|----------|--------|-----------|--------|----------|----------------|--------|
|     |                           | 種類       | 使用量(部) | 使用量(部)   | 平均付加回数 | 使用量(部)    | 平均付加回数 | 使用量(部)   | 種類             | 生成量(%) |
| 1   | MAL-50                    | メタリアルコール | 196    | 6310     | 50     | —         | —      | 3.1      | ポリエチレングリコール    | 5.0    |
| 2   | MAL-75                    | メタリアルコール | 131    | 6325     | 75     | —         | —      | 3.1      | ポリエチレングリコール    | 5.3    |
| 3   | MAL-100                   | メタリアルコール | 98     | 6390     | 100    | —         | —      | 3.1      | ポリエチレングリコール    | 6.4    |
| 4   | MAL-200                   | メタリアルコール | 49     | 6726     | 200    | —         | —      | 3.1      | ポリエチレングリコール    | 12.0   |
| 5   | MAL-7CE<br>05PO           | メタリアルコール | 70     | 3184     | 70     | 294       | 5      | 1.7      | ポリエチレングリコール    | 5.5    |
| 6   | AL-50                     | アリアルコール  | 158    | 6154     | 50     | —         | —      | 3.1      | ポリエチレングリコール    | 2.5    |
| 7   | AL-75                     | アリアルコール  | 105    | 6195     | 75     | —         | —      | 3.1      | ポリエチレングリコール    | 3.2    |

【0108】＜実施例1＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水280部、製造例1で得られた反応生成物(M-1)420部(MAL-50を400部、ポリエチレングリコールを20部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.564部とイオン交換水10.72部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸56.2部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水13.88部にL-アスコルビン酸0.731部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤(D1)を得た。

【0109】各原料単量体の反応率(%)、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表2に示す。

【0110】＜実施例2＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水278部、製造例1で得られた反応生成物(M-1)420部(MAL-50を400部、ポリエチレングリコールを20部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.597部とイオン交換水11.35部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸28.1部およびアクリル酸27.0部を反応容器内に3

時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水14.70部にL-アスコルビン酸0.773部および3-メルカプトプロピオン酸0.932部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤(D2)を得た。

【0111】各原料単量体の反応率(%)、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表2に示す。

【0112】＜実施例3＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水129部、製造例2で得られた反応生成物(M-2)421部(MAL-75を400部、ポリエチレングリコールを21部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.440部とイオン交換水8.37部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸45.5部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水10.84部にL-アスコルビン酸0.570部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は75%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤(D3)を得た。

【0113】各原料単量体の反応率(%)、得られた分

散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表2に示す。

【0114】<実施例4>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水121部、製造例3で得られた反応生成物(M-3)426部(MAL-100を400部、ポリエチレングリコールを26部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.618部とイオン交換水11.74部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸18.2部およびアクリル酸43.8部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水15.21部にL-アスコルビン酸0.801部および3-メルカプトプロピオン酸0.965部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は75%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤(D4)を得た。

【0115】各原料単量体の反応率(%)、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表2に示す。

【0116】<実施例5>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水115部、製造例4で得られた反応生成物(M-4)448部(MAL-200を400部、ポリエチレングリコールを48部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.838部とイオン交換水15.91部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸37.5部およびアクリル酸54.1部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水20.61部にL-アスコルビン酸1.085部および3-メルカプトプロピオン酸0.654部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃

度)は75%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤(D5)を得た。

【0117】各原料単量体の反応率(%)、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表2に示す。

【0118】<実施例6>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水285部、製造例1で得られた反応生成物(M-1)420部(MAL-50を400部、ポリエチレングリコールを20部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.649部とイオン交換水12.33部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸57.9部および2-ヒドロキシエチルアクリレート12.1部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水15.96部にL-アスコルビン酸0.840部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤(D6)を得た。

【0119】各原料単量体の反応率(%)、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表2に示す。

【0120】<実施例7>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水278部、製造例5で得られた反応生成物(M-5)422部(MAL-70EO5POを400部、ポリエチレンポリプロピレングリコールを22部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.439部とイオン交換水8.34部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸45.5部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水10.80部にL-アスコルビン酸0.568部を溶解させた水溶液

を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量％濃度）は 60％であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH7 に中和し、本発明のセメント分散剤（D7）を得た。

【0121】各原料単量体の反応率（％）、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比（％）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル％）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（％）、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量（％）を表 2 に示す。

【0122】＜実施例 8＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 88 部、製造例 6 で得られた反応生成物（M-6）410 部（AL-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 10 部含有）を仕込み、80℃ に昇温した。反応容器を 80℃ に保った状態で、過酸化水素 2.257 部とイオン交換水 9.03 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後 30 分間 80℃ に維持した後、メタクリル酸 56.2 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 16.56 部に L-アスコルビン酸 2.923 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量％濃度）は 80％であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH7 に中和し、本発明のセメント分散剤（D8）を得た。

【0123】各原料単量体の反応率（％）、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比（％）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル％）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（％）、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量（％）を表 2 に示す。

【0124】＜実施例 9＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 86 部、製造例 6 で得られた反応生成物（M-6）410 部（AL-50 を 400 部、ポリエチレングリコールを 10 部含有）を仕込み、80℃ に昇温した。反応容器を 80℃ に保った状態で、過酸化水素 2.433 部とイオン交換水 9.73 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後 30 分間 80℃ に維持した後、メタクリル酸 18.7 部およびアクリル酸 36.0 部を反応容器内に 3 時間かけ

て滴下し、それと同時に、イオン交換水 17.86 部に L-アスコルビン酸 3.151 部および 3-メルカプトプロピオン酸 0.475 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量％濃度）は 80％であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH7 に中和し、本発明のセメント分散剤（D9）を得た。

【0125】各原料単量体の反応率（％）、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比（％）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル％）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（％）、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量（％）を表 2 に示す。

【0126】＜実施例 10＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 91 部、製造例 7 で得られた反応生成物（M-7）413 部（AL-75 を 400 部、ポリエチレングリコールを 13 部含有）を仕込み、80℃ に昇温した。反応容器を 80℃ に保った状態で、過酸化水素 1.762 部とイオン交換水 7.05 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後 30 分間 80℃ に維持した後、メタクリル酸 45.5 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 12.93 部に L-アスコルビン酸 2.282 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃ に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量％濃度）は 80％であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH7 に中和し、本発明のセメント分散剤（D10）を得た。

【0127】各原料単量体の反応率（％）、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比（％）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル％）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（％）、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量（％）を表 2 に示す。

【0128】＜実施例 11＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 85 部、製造例 7 で得られた反応生成物（M-7）413 部（AL-75 を 400 部、ポリエチレングリコールを 13 部含有）を仕込み、80℃ に昇温した。反応容器を 80℃ に保った状態で、過酸化水素 2.264 部とイオン交換水 9.06 部とからなる

過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間80℃に維持した後、メタクリル酸9.1部およびアクリル酸43.8部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水16.61部にL-アスコルビン酸2.932部および3-メルカプトプロピオン酸0.442部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は80%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤（D11）を得た。

【0129】各原料単量体の反応率（%）、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比（%）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル%）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（%）、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量（%）を表2に示す。

【0130】＜実施例12＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水88部、製造例7で得られた反応生成物（M-7）413部（AL-75を400部、ポリエチレングリコールを13部含有）を仕込み、80℃に昇温した。反応容器を80℃に保った状態で、過酸化水素2.055部とイオン交換水8.22部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間80℃に維持した後、メタクリル酸7.2部、アクリル酸31.3部、および2-ヒドロキシエチルアクリレート13.6部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水15.08部にL-アスコルビン酸2.662部および3-メルカプトプロピオン酸0.401部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は80%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤（D12）を得た。

【0131】各原料単量体の反応率（%）、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比（%）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル%）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（%）、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量（%）を表2に示す。

【0132】＜比較例1＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応

容器に、イオン交換水1110部、メタリルアルコールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ポリアルキレングリコール含まず）200部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.839部とイオン交換水15.94部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸98.5部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水20.64部にL-アスコルビン酸1.086部および3-メルカプトプロピオン酸0.655部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は20%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散剤（DC1）を得た。

【0133】各原料単量体の反応率（%）、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比（%）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル%）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（%）、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量（%）を表3に示す。

【0134】＜比較例2＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水916部、メタリルアルコールに平均25モルのエチレンオキシドと平均25モルのプロピレンオキシドとが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ポリアルキレングリコール含まず）200部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.307部とイオン交換水5.84部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸32.3部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水7.56部にL-アスコルビン酸0.398部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は20%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散剤（DC2）を得た。

【0135】各原料単量体の反応率（%）、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比（%）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル%）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する



る不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表3に示す。

【0136】<比較例3>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水897部、アリルアルコールに平均25モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(ポリアルキレングリコール含まず)200部を仕込み、80℃に昇温した。反応容器を80℃に保った状態で、過酸化水素1.353部とイオン交換水5.41部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間80℃に維持した後、メタクリル酸28.1部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水9.93部にL-アスコルビン酸1.752部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は20%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散剤(DC3)を得た。

【0137】各原料単量体の反応率(%)、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表3に示す。

【0138】<比較例4>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水898部、アリルアルコールに平均20モルのエチレンオキシドと平均10モルのプロピレンオキシドとが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(ポリアルキレングリコール含まず)200部を仕込み、80℃に昇温した。反応容器を80℃に保った状態で、過酸化水素1.244部とイオン交換水4.98部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間80℃に維持した後、メタクリル酸28.1部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水9.13部に

L-アスコルビン酸1.611部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は20%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散剤(DC4)を得た。

【0139】各原料単量体の反応率(%)、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表3に示す。

【0140】<比較例5>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水88.3部、アリルアルコールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(ポリアルキレングリコール含まず)166.6部、およびマレイン酸13.4部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素30%水溶液1.7部を添加した。次いで、イオン交換水29.3部にL-アスコルビン酸0.7部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させた。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散剤(DC5)を得た。

【0141】各原料単量体の反応率(%)、得られた分散剤に含まれる共重合体の共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)を表3に示す。

【0142】

【表2】



|       | 各単量体の反応率 (%)              | 共重合体組成比 (%)             | AO体由来構成単位 (wt%) | 未中和換算加水酸量 (meq/g) | 重量平均分子量 | AO体含有量 (%) * 1 | 初めポリオール含有量 (%) * 2 |
|-------|---------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------|---------|----------------|--------------------|
|       | AO/ AA/ MAA /その他体         | AO/ AA/ MAA/ その他体       |                 |                   |         |                |                    |
| 実施例1  | 56.6/ 0.0/ 97.4 / 0.0     | 80.5/ 0.0/ 19.5/ 0.0    | 13.5            | 2.264             | 31400   | 58.8           | 6.8                |
| 実施例2  | 85.3/ 97.2/ 97.5/ 0.0     | 86.4/ 6.7/ 6.9/ 0.0     | 18.0            | 1.731             | 30800   | 14.3           | 4.9                |
| 実施例3  | 57.5/ 0.0/ 97.7/ 0.0      | 83.8/ 0.0/ 16.2/ 0.0    | 11.7            | 1.833             | 34500   | 59.5           | 7.4                |
| 実施例4  | 81.3/ 96.5/ 96.1/ 0.0     | 88.4/ 6.8/ 4.8/ 0.0     | 11.6            | 1.509             | 40200   | 19.7           | 6.1                |
| 実施例5  | 70.5/ 97.3/ 97.0/ 0.0     | 84.0/ 5.2/ 10.8/ 0.0    | 4.6             | 1.983             | 52500   | 33.7           | 13.1               |
| 実施例6  | 63.1/ 0.0/ 96.9/HEA 95.3  | 78.9/ 0.0/ 17.5/HEA 3.6 | 12.9            | 2.039             | 32600   | 44.1           | 6.0                |
| 実施例7  | 53.3/ 0.0/ 97.3/ 0.0      | 82.8/ 0.0/ 17.2/ 0.0    | 10.7            | 1.999             | 33000   | 69.5           | 8.2                |
| 実施例8  | 48.0/ 0.0/ 97.5/ 0.0      | 77.8/ 0.0/ 22.2/ 0.0    | 11.8            | 2.582             | 27000   | 79.7           | 3.8                |
| 実施例9  | 58.0/ 98.0/ 97.8/ 0.0     | 81.2/ 12.4/ 6.4/ 0.0    | 12.1            | 2.463             | 31500   | 55.8           | 3.3                |
| 実施例10 | 44.0/ 0.0/ 97.6/ 0.0      | 79.9/ 0.0/ 20.1/ 0.0    | 9.2             | 2.343             | 33500   | 96.6           | 5.5                |
| 実施例11 | 54.5/ 97.8/ 97.5/ 0.0     | 83.5/ 13.1/ 3.4/ 0.0    | 10.1            | 2.217             | 37000   | 66.5           | 4.7                |
| 実施例12 | 55.0/ 97.0/ 97.4/HEA 98.0 | 83.3/ 8.9/ 2.7/HEA 5.1  | 11.1            | 1.554             | 38500   | 65.9           | 4.7                |

注：\*1および\*2は、いずれも併用型共重合体に対する含有量である。

【0143】

【表3】

|      | 各単量体の反応率 (%)           | 共重合体組成比 (%)           | AO体由来構成単位 (wt%) | 未中和換算加水酸量 (meq/g) | 重量平均分子量 | AO体含有量 (%) * 1 | 初めポリオール含有量 (%) * 2 |
|------|------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|---------|----------------|--------------------|
|      | AO/ AA/ MAA /その他体      | AO/ AA/ MAA/ その他体     |                 |                   |         |                |                    |
| 比較例1 | 24.0/ 0.0/ 94.5/ 0.0   | 63.3/ 0.0/ 36.7/ 0.0  | 4.2             | 7.303             | 27500   | 101.5          | 0.0                |
| 比較例2 | 40.5/ 0.0/ 93.8/ 0.0   | 79.2/ 0.0/ 20.8/ 0.0  | 9.2             | 2.855             | 26000   | 104.3          | 0.0                |
| 比較例3 | 23.0/ 0.0/ 94.0/ 0.0   | 78.4/ 0.0/ 21.6/ 0.0  | 11.5            | 4.242             | 19000   | 194.5          | 0.0                |
| 比較例4 | 21.0/ 0.0/ 93.0/ 0.0   | 77.8/ 0.0/ 22.2/ 0.0  | 8.3             | 4.460             | 18000   | 211.2          | 0.0                |
| 比較例5 | 78.0/ 0.0/ 0.0/MA 90.0 | 91.5/ 0.0/ 0.0/MA 8.5 | 35.6            | 1.466             | 20400   | 25.0           | 0.0                |

注：\*1および\*2は、いずれも併用型共重合体に対する含有量である。

【0144】なお、表2および表3においては、下記の略号を用いた。

AO体：不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体

AA：アクリル酸

MAA：メタクリル酸

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

MA：マレイン酸

<コンクリート試験>以上のようにして得られた本発明のセメント分散剤 (D1) ~ (D12) および比較セメント分散剤 (DC1) ~ (DC5) を用いてコンクリート組成物を調製し、下記の方法でスランプフロー値の経時変化、空気量、および混練時間を測定した。結果を表4に示す。

【0145】(コンクリート組成物の調製) まず、細骨材 (大井川水系産陸砂) 645.3 kg/m<sup>3</sup> を50L強制式パン型ミキサーにより10秒間混練した後、セメント (太平洋セメント製普通ポルトランドセメント) 6

60 kg/m<sup>3</sup> を加えて10秒間混練した。その後、初期のスランプフロー値が600±50mmとなる量のセメント分散剤を含む水道水165 kg/m<sup>3</sup> を加えて90秒間混練した。但し、組成物が均一になる時間が60秒を超えた場合には、均一となった時点からさらに30秒間混練を継続した。その後、さらに粗骨材 (青梅産碎石) 941.3 kg/m<sup>3</sup> を加えて90秒間混練して、コンクリート組成物を得た。なお、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、市販のオキシアルギレン系消泡剤を用いて、空気量が1.0±0.3vol%となるように調整した。なお、水/セメント比 (重量比) = 0.25、細骨材率 [細骨材 / (細骨材 + 粗骨材)] (容積比) = 0.403であった。セメントに対するセメント分散剤の使用量 (セメントに対するセメント分散剤中の固形分 [不揮発分] の量) (重量%) およびセメントに対するセメント分散剤中の共重合体の量 (重量%) は表4に示す。なお、セメント分散剤中の固形分 [不揮発分] は、

適量のセメント分散剤を130℃で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して測定し、セメントと配合する際に所定量の固形分〔不揮発分〕が含まれるように分散剤を計量して使用した。

【0146】（スランプフロー値の経時変化） J I S-A-1101に準じて測定した。

【0147】（空気量） J I S-A-1128に準じて測定した。

【0148】（混練時間） コンクリート組成物調製時に、水道水およびセメント分散剤を加えてから粗骨材を加えるまでの混練に要した時間を混練時間とした。

【0149】＜硬化時間の測定＞セメント（太平洋セメント製普通ポルトランドセメント）1500gに、本発明のセメント分散剤（D1）～（D12）または比較セメント分散剤（DC1）～（DC5）を含むイオン交換水375g（水／セメント比（重量比）＝0.25）を

加え、ホバート型モルタルミキサー（ホバート社製、型番N-50）を用いて5分間中速で混練することにより、セメントペーストを調製した。なお、セメントに対するセメント分散剤の使用量（セメントに対するセメント分散剤中の固形分〔不揮発分〕の量）（重量％）は、上記コンクリート試験において600±50mmのスランプフロー値が得られた量とした。

【0150】得られたセメントペーストを、直ちに、周囲を断熱材で覆った1000mlのガラス瓶に入れ、セメントペーストの中心に温度記録計に接続した温度計を固定し、セメントペーストの温度の経時変化を測定した。混練開始時点から、セメントペーストの硬化時の発熱によって最高温度に到達するまでの時間を硬化時間とした。結果を表4に示す。

【0151】

【表4】

|       | 共混合体の量<br>セメント<br>(%) | 分散剤<br>使用量<br>セメント<br>(%) | スランプフロー値<br>(mm) |      | 空気量<br>(vol%) | 混練時間<br>(秒) | 硬化時間<br>(時間) |
|-------|-----------------------|---------------------------|------------------|------|---------------|-------------|--------------|
|       |                       |                           | 5分後              | 30分後 |               |             |              |
| 実施例1  | 0.160                 | 0.265                     | 565              | 310  | 1.3           | 190         | 7            |
| 実施例2  | 0.189                 | 0.225                     | 605              | 445  | 1.0           | 170         | 6.5          |
| 実施例3  | 0.162                 | 0.270                     | 580              | 347  | 0.9           | 200         | 6            |
| 実施例4  | 0.182                 | 0.230                     | 590              | 430  | 0.8           | 180         | 5.5          |
| 実施例5  | 0.170                 | 0.250                     | 585              | 465  | 1.1           | 160         | 6            |
| 実施例6  | 0.170                 | 0.255                     | 570              | 330  | 1.2           | 190         | 6.5          |
| 実施例7  | 0.158                 | 0.280                     | 600              | 360  | 0.9           | 200         | 6            |
| 実施例8  | 0.180                 | 0.330                     | 570              | 290  | 1.1           | 160         | 8            |
| 実施例9  | 0.189                 | 0.300                     | 595              | 310  | 0.9           | 140         | 8            |
| 実施例10 | 0.173                 | 0.350                     | 565              | 300  | 0.8           | 150         | 7.5          |
| 実施例11 | 0.175                 | 0.300                     | 585              | 320  | 1.2           | 130         | 7            |
| 実施例12 | 0.191                 | 0.325                     | 590              | 380  | 1.0           | 180         | 6.5          |
| 比較例1  | 0.347                 | 0.700                     | 580              | 200  | 1.1           | 90          | 16           |
| 比較例2  | 0.245                 | 0.500                     | 570              | 220  | 0.8           | 100         | 11           |
| 比較例3  | 0.238                 | 0.700                     | 600              | 220  | 1.1           | 90          | 13           |
| 比較例4  | 0.225                 | 0.700                     | 580              | 210  | 0.8           | 90          | 12           |
| 比較例5  | 0.360                 | 0.450                     | 565              | 320  | 1.2           | 300         | 10           |

【0152】表4から、比較セメント分散剤を用いた場合はいずれも、十分なスランプフロー値を得るのに要する使用量が多くなるため、硬化時間が長くなることが明らかである。しかも、混練時間が短いとスランプフロー値の経時変化が大きく、流動性の低下が著しくなり、一方、スランプフロー値の経時変化が比較的小さいと、混練時間が著しく長くなることが明らかである。これに対し、本発明のセメント分散剤を用いた場合はいずれも、十分なスランプフロー値を得るのに要する使用量が少な

く、硬化時間が短いと同時に、スランプフロー値の経時変化も小さく、しかも混練時間も短いことが明らかである。

【0153】

【発明の効果】本発明によれば、少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた分散性能を発揮するセメント分散剤を提供することができる。

【0154】また、本発明のセメント分散剤を配合した

セメント組成物によれば、優れた流動性を示し、硬化も早いことから、施工上の障害を改善することができる。

---

フロントページの続き

|   |      |   |      |
|---|------|---|------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup><br>C 0 4 B 103:32        | 識別記号 | F I<br>C 0 4 B 103:32   | (参考) |
| (72)発明者 山本 匡哉<br>神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株<br>式会社日本触媒内 |      | (72)発明者 枚田 健<br>大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会<br>社日本触媒内                                |      |
| (72)発明者 宇野 亨<br>神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株<br>式会社日本触媒内  |      | Fターム(参考) 4G012 PA02 PA04 PA07 PB29 PB31<br>PB33 PB36 PC01 PC03 PC12<br>PC14 |      |
| (72)発明者 恩田 義幸<br>神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株<br>式会社日本触媒内 |      | 4J027 AC02 AC03 AC07 AJ08 BA02<br>BA06 CA10 CB02 CB03 CB09<br>CC02 CD00     |      |

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1] Constitutional unit (I) of unsaturation polyalkylene glycol ether system monomer (a1) origin shown with a following general formula (1), It is a cement dispersing agent which contains a copolymer containing constitutional unit (II) of unsaturation monocarboxylic acid system monomer (b) origin shown with a following general formula (2) as an essential ingredient, A cement dispersing agent characterized by what structure where said constitutional unit (II) originates in methacrylic acid (salt) is included for at least.

[Chemical formula 1]

(X express an alkenyl group of the carbon number 2 or 3 among a formula (1), and R1O) One sort or two sorts or more of mixtures of an oxyalkylene group of the carbon numbers 2-18 are expressed, and more than 90 mol % of an in [ all the oxyalkylene groups ] is an oxyethylene group, and n is the number of average addition mols of an oxyalkylene group, and expresses the number of 30-1000.

[Chemical formula 2]

(R2, R3, and R4 express hydrogen or a methyl group independently among a formula (2), respectively, and M expresses hydrogen, univalent metal, a divalent metal, ammonium, or an organic amine group.)

[Claim 2] Constitutional unit (III) of unsaturation polyalkylene glycol ether system monomer (a2) origin shown with a following general formula (3), It is a cement dispersing agent which contains a copolymer containing constitutional unit (II) of unsaturation monocarboxylic acid system monomer (b) origin shown with a following general formula (2) as an essential ingredient, Said constitutional unit (III) occupies less than 50 mol % in all the constitutional units of said copolymer, a carboxyl group milliequivalent number when all carboxyl groups that said copolymer has are converted into an un-neutralizing type, including at least structure where said constitutional unit (II) originates in methacrylic acid (salt) -- per [ copolymer 1g ] -- a cement dispersing agent characterized by what is been 3.30 or less meq.

[Chemical formula 3]

(Y expresses an alkenyl group of the carbon number 4 among a formula (3), and R1O) One sort or two sorts or more of mixtures of an oxyalkylene group of the carbon numbers 2-18 are expressed, and more than 90 mol % of an in [ all the oxyalkylene groups ] is an oxyethylene

group, and m is the number of average addition mols of an oxyalkylene group, and expresses the number of 1-1000.

[Chemical formula 4]

(R2, R3, and R4 express hydrogen or a methyl group independently among a formula (2), respectively, and M expresses hydrogen, univalent metal, a divalent metal, ammonium, or an organic amine group.)

[Claim 3]The cement dispersing agent according to claim 1 or 2 which also contains 1 to 50weight % of a polyalkylene glycol to said copolymer.

[Claim 4]A cement dispersing agent given in either from Claim 1 to 3 which also contains said 1 to 100weight % of unsaturation polyalkylene glycol ether system monomer (a1), or said unsaturation polyalkylene glycol ether system monomer (a2) to said copolymer.

[Claim 5]In a manufacturing method of a cement dispersing agent which polymerizes a monomer component which contains at least an unsaturation polyalkylene glycol ether system monomer (a) and an unsaturation monocarboxylic acid system monomer (b) which have an alkenyl group of the carbon numbers 2-4, An unsaturation polyalkylene glycol ether system monomer (a) which contains a polyalkylene glycol as an impurity is used as a monomer component, And a manufacturing method of a cement dispersing agent characterized by what a polymerization reaction is suspended for when becoming 1 to 100 weight % to a polymer which an unreacted unsaturation polyalkylene glycol ether system monomer (a) generated.

[Claim 6]A cement composition which contains a cement dispersing agent, cement, and water of a description in either from Claim 1 to 4 as an essential ingredient.